

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-289187

(43)Date of publication of application : 04.10.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/52

C01G 53/00

H01M 4/06

H01M 6/06

(21)Application number : 2001-090930

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 27.03.2001

(72)Inventor : MORIKAWA SHINICHIRO  
HAYASHI NAOTERU  
HONDA KAZUYOSHI  
OYA KUNIYASU

(54)  $\hat{a}$  TYPE NICKEL OXYHYDROXIDE, MANUFACTURING METHOD THEREOF, POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, POSITIVE ELECTRODE FOR BATTERY, AND NICKEL ZINC BATTERY

(57)Abstract:

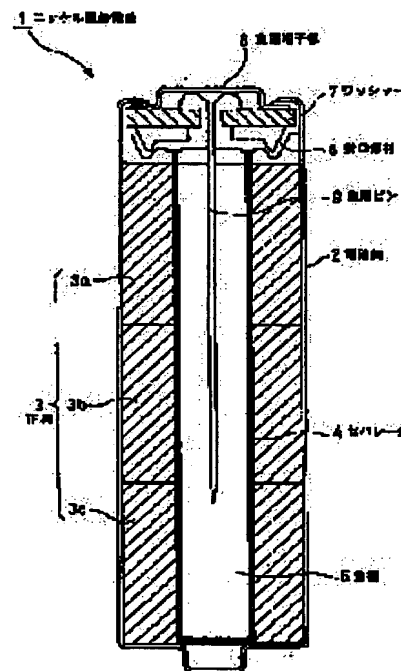
PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nickel zinc battery capable of improving preservation characteristics of the battery.

SOLUTION: A nickel zinc battery 1 comprises a positive electrode 3 in which a mixed powder containing at least  $\hat{a}$  type nickel oxyhydroxide which is a positive electrode active material and graphite powder which is a conductive agent is pellet-molded into a hollowcylinder shape.

Further, a negative electrode 5 containing at least a zinc which is a negative electrode active material, electrolyte, and gelling agent is disposed at a central part. The positive

electrode 3 comprises an alkali earth metal compound. The alkali earth metal compound comprises hydroxide, oxide, and the like of alkali earth metal. The alkali earth metal comprises Ca, Mg, Sr, Ba and the like. The

positive electrode 3 comprises rare earth compound. The rare earth compound comprises hydroxide, oxide, and the like of the rare earth element. The rare earth element comprises Y, Yb, Er, Gd and the like.



LEGAL STATUS

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公開特許公報 ( A )

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-289187  
( P2002-289187A )

(43) 公開日 平成14年10月4日 (2002. 10. 4)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-イコ-ト* (参考)
H 0 1 M 4/52		H 0 1 M 4/52	4 G 0 4 8
C 0 1 G 53/00		C 0 1 G 53/00	Z 5 H 0 2 4
H 0 1 M 4/06		H 0 1 M 4/06	D 5 H 0 5 0
6/06		6/06	C

審査請求 未請求 請求項の数40 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2001-90930( P2001-90930)

(22) 出願日 平成13年3月27日 (2001. 3. 27)

(71) 出願人 000002185  
ソニー株式会社  
東京都品川区北品川6丁目7番35号  
(72) 発明者 森川 慎一郎  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内  
(72) 発明者 林 直輝  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内  
(74) 代理人 100080883  
弁理士 松隈 秀盛

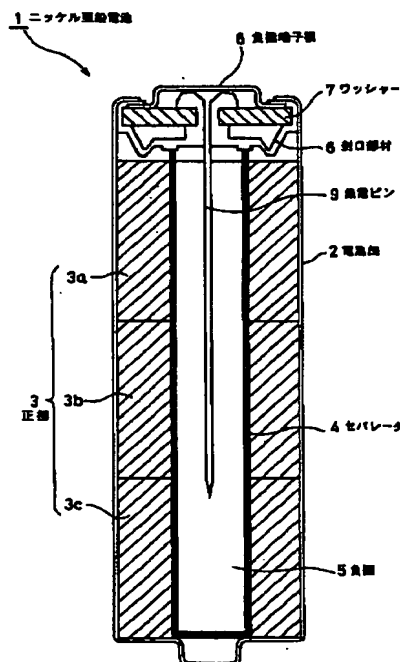
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ベータ型オキシ水酸化ニッケルおよびその製造方法、正極活物質、電池用正極、並びにニッケル亜鉛電池

(57) 【要約】

【課題】 電池の保存特性を向上させることができるニッケル亜鉛電池を提供する。

【解決手段】 ニッケル亜鉛電池1は、正極活物質であるベータ型オキシ水酸化ニッケルと、導電剤である黒鉛粉末とを少なくとも含む混合粉末を中空円筒状にベレット成形した正極3を有する。また、負極活物質である亜鉛、電解液、ゲル化剤とを少なくとも含む負極5を中心部に配している。正極3はアルカリ土類金属化合物を含む。アルカリ土類金属化合物は、アルカリ土類金属の水酸化物、酸化物などからなる。アルカリ土類金属は、C a、Mg、S r、B aなどからなる。また、正極3は希土類元素化合物を含む。希土類元素化合物は、希土類元素の水酸化物、酸化物などからなる。また、希土類元素は、Y、Y b、E r、G dなどからなる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ベータ型オキシ水酸化ニッケルとアルカリ土類金属化合物とを含有することを特徴とする電池用正極。

【請求項2】 アルカリ土類金属化合物として、アルカリ土類金属の水酸化物もしくは酸化物から選ばれる1種類以上の化合物が添加されてなることを特徴とする請求項1記載の電池用正極。

【請求項3】 アルカリ土類金属が、Ca、Mg、Sr、Baから選ばれる1種類以上の金属からなることを特徴とする請求項2記載の電池用正極。

【請求項4】 アルカリ土類金属が、ベータ型オキシ水酸化ニッケルに対して0.08～3.0質量%の範囲にあることを特徴とする請求項3記載の電池用正極。

【請求項5】 ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状であることを特徴とする請求項4記載の電池用正極。

【請求項6】 ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、タップ密度が2.2～2.7g/cm<sup>3</sup>であり、バルク密度が1.6～2.2g/cm<sup>3</sup>であることを特徴とする請求項5記載の電池用正極。

【請求項7】 ベータ型オキシ水酸化ニッケルと希土類元素化合物とを含有することを特徴とする電池用正極。

【請求項8】 希土類元素化合物として、希土類元素の水酸化物もしくは酸化物から選ばれる1種類以上の化合物が添加されてなることを特徴とする請求項7記載の電池用正極。

【請求項9】 希土類元素が、Y、Yb、Er、Gdから選ばれる1種類以上の元素からなることを特徴とする請求項8記載の電池用正極。

【請求項10】 希土類元素が、ベータ型オキシ水酸化ニッケルに対して0.08～3.1質量%の範囲にあることを特徴とする請求項9記載の電池用正極。

【請求項11】 ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状であることを特徴とする請求項10記載の電池用正極。

【請求項12】 ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、タップ密度が2.2～2.7g/cm<sup>3</sup>であり、バルク密度が1.6～2.2g/cm<sup>3</sup>であることを特徴とする請求項11記載の電池用正極。

【請求項13】 正極活物質であるベータ型オキシ水酸化ニッケルと黒鉛粉末とを少なくとも含む混合粉末を中空円筒状にベレット成形した正極を外周部に配置させ、負極活物質である亜鉛と電解液とを含む負極を中心部に配し、正極と負極の間にセパレータを配する、ニッケル亜鉛電池において、アルカリ土類金属化合物を粒子内に含有させるベータ型オキシ水酸化ニッケルであることを特徴とするニッケル亜鉛電池。

【請求項14】 アルカリ土類金属化合物として、アルカリ土類金属の水酸化物もしくは酸化物から選ばれる1

種類以上の化合物が添加されてなることを特徴とする請求項13記載のニッケル亜鉛電池。

【請求項15】 アルカリ土類金属が、Ca、Mg、Sr、Baから選ばれる1種類以上の金属からなることを特徴とする請求項14記載のニッケル亜鉛電池。

【請求項16】 アルカリ土類金属が、ベータ型オキシ水酸化ニッケルに対して0.08～3.0質量%の範囲にあることを特徴とする請求項15記載のニッケル亜鉛電池。

【請求項17】 ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状であることを特徴とする請求項16記載のニッケル亜鉛電池。

【請求項18】 ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、タップ密度が2.2～2.7g/cm<sup>3</sup>であり、バルク密度が1.6～2.2g/cm<sup>3</sup>であることを特徴とする請求項17記載のニッケル亜鉛電池。

【請求項19】 正極活物質であるベータ型オキシ水酸化ニッケルと黒鉛粉末とを少なくとも含む混合粉末を中空円筒状にベレット成形した正極を外周部に配置させ、負極活物質である亜鉛と電解液とを含む負極を中心部に配し、正極と負極の間にセパレータを配する、ニッケル亜鉛電池において、希土類元素化合物を粒子内に含有させるベータ型オキシ水酸化ニッケルであることを特徴とするニッケル亜鉛電池。

【請求項20】 希土類元素化合物として、希土類元素の水酸化物もしくは酸化物から選ばれる1種類以上の化合物が添加されてなることを特徴とする請求項19記載のニッケル亜鉛電池。

【請求項21】 希土類元素が、Y、Yb、Er、Gdから選ばれる1種類以上の元素からなることを特徴とする請求項20記載のニッケル亜鉛電池。

【請求項22】 希土類元素が、ベータ型オキシ水酸化ニッケルに対して0.08～3.1質量%の範囲にあることを特徴とする請求項21記載のニッケル亜鉛電池。

【請求項23】 ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状であることを特徴とする請求項22記載のニッケル亜鉛電池。

【請求項24】 ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、タップ密度が2.2～2.7g/cm<sup>3</sup>であり、バルク密度が1.6～2.2g/cm<sup>3</sup>であることを特徴とする請求項23記載のニッケル亜鉛電池。

【請求項25】 マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムのうちの1種類以上の元素を含有するベータ型オキシ水酸化ニッケル。

【請求項26】 請求項25記載のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、以下の特徴を有する。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムのうちの1種類以上の元素を合計で0.01～30質量%含有する。

【請求項27】 請求項26記載のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、以下のことを特徴とする。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。

【請求項28】 請求項27記載のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、以下のことを特徴とする。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、タップ密度が1.8～2.7(g/cm<sup>3</sup>)であり、バルク密度が1.4～2.2(g/cm<sup>3</sup>)である。

【請求項29】 以下の工程を含むベータ型オキシ水酸化ニッケルの製造方法。

(イ) マグネシウム塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩のうちの1種類以上の金属塩を含む、ニッケル塩水溶液にアルカリ水溶液を加えて、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムのうちの1種類以上の元素を含有する水酸化ニッケルを合成する第1の工程。

(ロ) 上記水酸化ニッケルを、次亜塩素酸塩を含むアルカリ液相中で酸化させ、ベータ型オキシ水酸化ニッケルを合成する第2の工程。

【請求項30】 請求項29記載のベータ型オキシ水酸化ニッケルの製造方法は、以下のことを特徴とする。

(イ) 水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。

【請求項31】 請求項30記載のベータ型オキシ水酸化ニッケルの製造方法は、以下のことを特徴とする。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。

【請求項32】 請求項31記載のベータ型オキシ水酸化ニッケルの製造方法は、以下のことを特徴とする。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムのうちの1種類以上の元素を合計で0.01～30質量%含有する。

【請求項33】 ベータ型オキシ水酸化ニッケルからなる正極活物質において、以下のことを特徴とする正極活物質。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムのうちの1種類以上の元素を含有する。

【請求項34】 請求項33記載の正極活物質は、以下の特徴を有する。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムのうちの1種類以上の元素を合計で0.01～30質量%含有する。

【請求項35】 請求項34記載の正極活物質は、以下のことを特徴とする。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。

【請求項36】 請求項35記載の正極活物質は、以下

のことを特徴とする。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、タップ密度が1.8～2.7(g/cm<sup>3</sup>)であり、バルク密度が1.4～2.2(g/cm<sup>3</sup>)である。

【請求項37】 正極活物質であるベータ型オキシ水酸化ニッケルと黒鉛粉末とを少なくとも含む混合粉末を中空円筒状にベレット成形した正極を外周部に配置させ、負極活物質である亜鉛と電解液とを含む負極を中心部に配し、正極と負極の間にセパレータを配する、ニッケル亜鉛電池において、以下のことを特徴とするニッケル亜鉛電池。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムのうちの1種類以上の元素を含有する。

【請求項38】 請求項37記載のニッケル亜鉛電池は、以下の特徴を有する。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムのうちの1種類以上の元素を合計で0.01～30質量%含有する。

【請求項39】 請求項38記載のニッケル亜鉛電池は、以下のことを特徴とする。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。

【請求項40】 請求項39記載のニッケル亜鉛電池は、以下のことを特徴とする。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、タップ密度が1.8～2.7(g/cm<sup>3</sup>)であり、バルク密度が1.4～2.2(g/cm<sup>3</sup>)である。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ベータ型オキシ水酸化ニッケルおよびその製造方法、このベータ型オキシ水酸化ニッケルを用いる正極活物質、この正極活物質を含む電池用正極、並びに、ニッケル亜鉛電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、小型の携帯用電子機器、とりわけ、携帯用ゲーム機、デジタルカメラの普及は非常にめざましい、今後もますますその普及が予想され、それに伴って、電源となる電池の需要も急速に拡大すると考えられる。こうした電子機器は一般に作動電圧が高く、かつ大電流を必要とするため、その電源としては重負荷での放電特性に優れていなければならない。

【0003】この要求を満たす電池の中で最も普及しているのは、二酸化マンガンを正極、亜鉛を負極に使用し、電解液に高濃度アルカリ水溶液を使用したアルカリマンガン電池である。この電池は二酸化マンガ、亜鉛ともに安価であり、また、単位重量当たりのエネルギー密度が高いことから、小型携帯用電子機器用の電源をはじめ、幅広く用いられている。

【0004】このような小型携帯用機器での使用を鑑み、アルカリマンガン電池は更なる重負荷放電特性の向上を目指すべく、電池材料からその電池構成に至るまで、現在までに数多くの改良がなされてきた。しかしながらこの電池系は、正極活物質である二酸化マンガンの放電が均一固相反応であるために、放電によって電圧が徐々に低下し、右下がりの放電曲線を描くため、上述したような、高電圧、大電流を必要とする小型携帯用電子機器においては、こういったアルカリマンガン電池の放電挙動では基本的に僅かしか許容できず、機器の使用可能時間は、様々な改良がなされた現在においてもごく僅かでしかない。加えて、小型携帯用電子機器は、いずれもその市場投入初期は比較的高電圧、大電流で作動する傾向があり、今後そういった新規の機器にも対応可能な、より重負荷特性に優れた電池が必要不可欠である。

【0005】このような要求を満たす電池として、ニッケル亜鉛電池が従来より提案されてきた。この電池は、正極にオキシ水酸化ニッケル、負極に亜鉛を使用した電池であり、アルカリマンガン電池よりも作動電圧の高い、重負荷特性に優れた電池である。

【0006】オキシ水酸化ニッケルには、高密度型のベータ型オキシ水酸化ニッケル( $\beta$ -NiOOH, 真密度:  $4.68 \text{ g/cm}^3$ )と、低密度型のガンマ型オキシ水酸化ニッケル( $\gamma$ -NiOOH, 真密度:  $3.79 \text{ g/cm}^3$ )の二種類がある。ニッケル亜鉛電池にオキシ水酸化ニッケルを使用するものとしては、例えば特開平10-214621号公報などのように、保存劣化の小さい、ガンマ型オキシ水酸化ニッケルを使用する方法が従来より提案されてきた。

【0007】しかしながら、上述のようにガンマ型オキシ水酸化ニッケルはベータ型オキシ水酸化ニッケルより密度が低く、これを用いて構成する電池は、確かにアルカリマンガン電池と比較して高い作動電位が得られるものの、放電容量は小さくなってしまおうという難点がある。

【0008】これに対して、ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、ガンマ型オキシ水酸化ニッケルよりも密度が高いので、これを用いて構成する電池は大きな放電容量を得ることができる。しかし、ベータ型オキシ水酸化ニッケルを用いる電池は、ガンマ型オキシ水酸化ニッケルを用いる電池よりも保存劣化が著しいという問題がある。

【0009】一方、近年の携帯用電子機器の普及により、筒形アルカリ電池の需要は増える一方である。また、従来駆動電圧が高かった携帯用電子機器も次第に低電圧化されることから低電圧系の二次電池は非常に重要な位置を占めるようになる。一方、一次電池を二次電池化し、繰り返し使用することで、環境的負荷を低減することができる。

【0010】従来、正極活物質にニッケルを用いた電池としてニッケル水素電池、ニッケルカドミウム電池があ

るが、いずれもニッケル正極は主成分を水酸化ニッケルとして用いられており、電池を使用するためにはまず充電する必要性があり、作製した時点ですぐには使用できないという欠点がある。

【0011】一方、初回充電の必要のない電池として正極活物質に二酸化マンガン、負極活物質に亜鉛を用いたアルカリ電池が提案されている。しかし、二酸化マンガンは充放電サイクルにおける可逆性が悪く、放電した後、充電しても初期の二酸化マンガンの戻りにくいため、充放電サイクルを重ねると容量は急激に劣化する。

【0012】また、このような充放電サイクルによる容量劣化は正極活物質にベータ型オキシ水酸化ニッケルを活物質として用いたニッケル亜鉛電池においても起こる。その容量劣化は充電時におけるガンマ型オキシ水酸化ニッケルの生成による電極膨張による内部抵抗の増大に原因がある。電極膨張を抑制することにより充放電サイクルによる容量劣化を防ぐ試みがなされているが、その問題の解決は困難である。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような課題に鑑みてなされたものであり、電池の保存特性を向上させることができる電池用正極、およびこの電池用正極を用いるニッケル亜鉛電池を提供することを目的とする。

【0014】さらに、本発明は充放電サイクルによる容量劣化を抑制することができるベータ型オキシ水酸化ニッケルおよびその製造方法、このベータ型オキシ水酸化ニッケルを用いる正極活物質、並びにこの正極活物質を用いるニッケル亜鉛電池を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明の電池用正極は、ベータ型オキシ水酸化ニッケルとアルカリ土類金属化合物とを含有する。上述のアルカリ土類金属化合物として、アルカリ土類金属の水酸化物もしくは酸化物から選ばれる1種類以上の化合物が添加されてなる場合がある。また、上述のアルカリ土類金属が、Ca、Mg、Sr、Baから選ばれる1種類以上の金属からなる場合がある。また、上述のアルカリ土類金属が、ベータ型オキシ水酸化ニッケルに対して0.08~3.0質量%の範囲にある場合がある。また、上述のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である場合がある。また、上述のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、タップ密度が $2.2 \sim 2.7 \text{ g/cm}^3$ であり、バルク密度が $1.6 \sim 2.2 \text{ g/cm}^3$ である場合がある。

【0016】本発明の電池用正極は、ベータ型オキシ水酸化ニッケルと希土類元素化合物とを含有する。上述の希土類元素化合物として、希土類元素の水酸化物もしくは酸化物から選ばれる1種類以上の化合物が添加されてなる場合がある。また、上述の希土類元素が、Y、Yb、Er、Gdから選ばれる1種類以上の元素からなる

10

20

30

40

50

場合がある。また、上述の希土類元素が、ベータ型オキシ水酸化ニッケルに対して0.08~3.1質量%の範囲にある場合がある。また、上述のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である場合がある。また、上述のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、タップ密度が2.2~2.7 g/cm<sup>3</sup>であり、バルク密度が1.6~2.2 g/cm<sup>3</sup>である場合がある。

【0017】本発明のニッケル亜鉛電池は、正極活物質であるベータ型オキシ水酸化ニッケルと黒鉛粉末とを少なくとも含む混合粉末を中空円筒状にベレット成形した正極を外周部に配置させ、負極活物質である亜鉛と電解液とを含む負極を中心部に配し、正極と負極の間にセパレータを配する、ニッケル亜鉛電池において、アルカリ土類金属化合物を粒子内に含有させるベータ型オキシ水酸化ニッケルである。

【0018】上述のアルカリ土類金属化合物として、アルカリ土類金属の水酸化物もしくは酸化物から選ばれる1種類以上の化合物が添加されてなる場合がある。また、上述のアルカリ土類金属が、Ca、Mg、Sr、Baから選ばれる1種類以上の金属からなる場合がある。また、上述のアルカリ土類金属が、ベータ型オキシ水酸化ニッケルに対して0.08~3.0質量%の範囲にある場合がある。また、上述のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である場合がある。また、上述のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、タップ密度が2.2~2.7 g/cm<sup>3</sup>であり、バルク密度が1.6~2.2 g/cm<sup>3</sup>である場合がある。

【0019】本発明のニッケル亜鉛電池は、正極活物質であるベータ型オキシ水酸化ニッケルと黒鉛粉末とを少なくとも含む混合粉末を中空円筒状にベレット成形した正極を外周部に配置させ、負極活物質である亜鉛と電解液とを含む負極を中心部に配し、正極と負極の間にセパレータを配する、ニッケル亜鉛電池において、希土類元素化合物を粒子内に含有させるベータ型オキシ水酸化ニッケルである。

【0020】上述の希土類元素化合物として、希土類元素の水酸化物もしくは酸化物から選ばれる1種類以上の化合物が添加されてなる場合がある。また、上述の希土類元素が、Y、Yb、Er、Gdから選ばれる1種類以上の元素からなる場合がある。また、上述の希土類元素が、ベータ型オキシ水酸化ニッケルに対して0.08~3.1質量%の範囲にある場合がある。また、上述のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である場合がある。また、上述のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、タップ密度が2.2~2.7 g/cm<sup>3</sup>であり、バルク密度が1.6~2.2 g/cm<sup>3</sup>である場合がある。

【0021】本発明のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムのうちの1種類以上の元素を含有する。上述のベ-

ータ型オキシ水酸化ニッケルは、以下の場合がある。すなわち、ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムのうちの1種類以上の元素を合計で0.01~30質量%含有する。また、上述のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、以下の場合がある。すなわち、ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。また、上述のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、以下の場合がある。すなわち、ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、タップ密度が1.8~2.7 (g/cm<sup>3</sup>)であり、バルク密度が1.4~2.2 (g/cm<sup>3</sup>)である。

【0022】本発明は、以下の工程を含むベータ型オキシ水酸化ニッケルの製造方法である。すなわち、(イ)マグネシウム塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩のうちの1種類以上の金属塩を含む、ニッケル塩水溶液にアルカリ水溶液を加えて、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムのうちの1種類以上の元素を含有する水酸化ニッケルを合成する第1の工程。(ロ)上記水酸化ニッケルを、次亜塩素酸塩を含むアルカリ液相中で酸化させ、ベータ型オキシ水酸化ニッケルを合成する第2の工程。

【0023】上述のベータ型オキシ水酸化ニッケルの製造方法は、以下の場合がある。すなわち、水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。また、上述のベータ型オキシ水酸化ニッケルの製造方法は、以下の場合がある。すなわち、ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。また、上述のベータ型オキシ水酸化ニッケルの製造方法は、以下の場合がある。すなわち、ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムのうちの1種類以上の元素を合計で0.01~30質量%含有する。

【0024】本発明の正極活物質は、ベータ型オキシ水酸化ニッケルからなる正極活物質において、以下のようになる。すなわち、ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムのうちの1種類以上の元素を含有する。

【0025】上述の正極活物質は、以下の場合がある。すなわち、ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムのうちの1種類以上の元素を合計で0.01~30質量%含有する。また、上述の正極活物質は、以下の場合がある。すなわち、ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。また、上述の正極活物質は、以下の場合がある。すなわち、ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、タップ密度が1.8~2.7 (g/cm<sup>3</sup>)であり、バルク密度が1.4~2.2 (g/cm<sup>3</sup>)である。

【0026】本発明のニッケル亜鉛電池は、正極活物質であるベータ型オキシ水酸化ニッケルと黒鉛粉末とを少なくとも含む混合粉末を中空円筒状にベレット成形した

10

20

30

40

50

正極を外周部に配置させ、負極活物質である亜鉛と電解液とを含む負極を中心部に配し、正極と負極の間にセパレータを配する、ニッケル亜鉛電池において、以下のようになる。すなわち、ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムのうちの1種類以上の元素を含有する。

【0027】上述のニッケル亜鉛電池は、以下の場合がある。すなわち、ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムのうちの1種類以上の元素を合計で0.01~30質量%含有する。また、上述のニッケル亜鉛電池は、以下の場合がある。すなわち、ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。また、上述のニッケル亜鉛電池は、以下の場合がある。すなわち、ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、タップ密度が1.8~2.7 ( $\text{g/cm}^3$ ) であり、バルク密度が1.4~2.2 ( $\text{g/cm}^3$ ) である。

【0028】本発明の電池用正極およびニッケル亜鉛電池によれば、電池用正極がベータ型オキシ水酸化ニッケルおよびアルカリ土類金属化合物を含むか、または電池用正極がベータ型オキシ水酸化ニッケルおよび希土類元素化合物を含むので、または、正極活物質と黒鉛粉末とを少なくとも含む混合粉末を中空円筒状にベレット成形した正極を外周部に配し、負極活物質である亜鉛と電解液とを少なくとも含む負極を中心部に配し、正極と負極の間にセパレータを配した、ニッケル亜鉛電池において、正極がベータ型オキシ水酸化ニッケルおよびアルカリ土類金属化合物を含むか、または正極がベータ型オキシ水酸化ニッケルおよび希土類元素化合物を含むので、ベータ型オキシ水酸化ニッケルと水酸化カリウムとの反応が抑制され、電池の自己放電が減少する。

【0029】本発明のベータ型オキシ水酸化ニッケルおよびその製造方法、正極活物質、並びにニッケル亜鉛電池によれば、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムのうちの1種類以上の元素を含有するベータ型オキシ水酸化ニッケルとすることにより、または、以下の工程を含むベータ型オキシ水酸化ニッケルの製造方法とすることにより、すなわちマグネシウム塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩のうちの1種類以上の塩を含むニッケル塩水溶液にアルカリ水溶液を加えて、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムのうちの1種類以上の元素を含有する水酸化ニッケルを合成する第1の工程、上記水酸化ニッケルを、次亜塩素酸塩を含むアルカリ液相中で酸化させ、ベータ型オキシ水酸化ニッケルを合成する第2の工程、または、ベータ型オキシ水酸化ニッケルからなる正極活物質において、ベータ型オキシ水酸化ニッケルが、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムのうちの1種類以上の元素を含有することにより、または、正極活物質であるベータ型オキシ水酸化ニッケルと黒鉛粉末

とを少なくとも含む混合粉末を中空円筒状にベレット成形した正極を外周部に、負極活物質である亜鉛と電解液を含む負極を中心部に配し、正極と負極の間にセパレータを配した、ニッケル亜鉛電池において、ベータ型オキシ水酸化ニッケルがマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムのうちの1種類以上の元素を含有することにより、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムのうちの1種類以上の元素を固溶させたベータ型オキシ水酸化ニッケルでは、結晶内に欠陥がで、結晶がひずむことによってプロトンの自由さが増し、拡散速度が大きくなる。

【0030】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。まず、ベータ型オキシ水酸化ニッケルおよびアルカリ土類金属化合物を含む電池用正極、またはベータ型オキシ水酸化ニッケルおよび希土類元素化合物を含む電池用正極、並びにこれらの電池用正極を用いるニッケル亜鉛電池にかかる発明の実施の形態について説明する。

【0031】最初に、本実施の形態にかかる電池の構成について説明する。図1は本実施の形態にかかる電池の一構成例として、ニッケル亜鉛電池1を示す断面図である。すなわち、このニッケル亜鉛電池1は、正極活物質であるベータ型オキシ水酸化ニッケル ( $\beta\text{-NiOOH}$ ) と、アルカリ土類金属化合物または希土類元素化合物とを含有する正極と、亜鉛を負極活物質とする負極とを有する電池である。

【0032】具体的には、このニッケル亜鉛電池1は、電池缶2と、正極3と、セパレータ4と、負極5と、封口部材6と、ワッシャー7と、負極端子板8と、集電ピン9とを備えている。ここで、電池缶2は、開口部を有する中空有底円筒状の金属製の缶である。電池缶2は、例えば鉄にニッケルめっきが施されており、電池の外部正極端子となる。

【0033】正極3は、中空円筒状をしており、正極活物質であるオキシ水酸化ニッケルと、アルカリ土類金属化合物または希土類元素化合物と、導電剤である黒鉛粉末と、電解液である水酸化カリウム水溶液とからなる正極合剤を中空円筒状に成形した正極ベレット3a, 3b, 3cが電池缶2の内部に積層されている。なお、正極3に含まれるオキシ水酸化ニッケルについては、その具体的内容を後に述べる。

【0034】セパレータ4は、中空の有底円筒状をしており、正極3の内側に接するように配される。負極5は、負極活物質となる亜鉛粉末と、水酸化カリウム水溶液を使用した電解液と、負極5をゲル状として亜鉛粉末と電解液を均一に分散させておくためのゲル化剤とからなる。この負極5は、有底円筒状のセパレータ4の内部に注入されている。

【0035】そして、正極3と、負極5が充填されたセ

バレータ4とが内部に収納された電池缶2の開口部は、封口部材6がこの開口部を封口するために嵌合されている。封口部材6はプラスチック材からなり、さらに封口部材6を覆うようにワッシャー7と負極端子板8とが取り付けられている。

【0036】さらに、上記ワッシャー7が取り付けられた封口部材6の貫通孔には、上方から黄銅製の集電ピン9が圧入されている。これにより、負極の集電は、負極端子板8に溶接された釘状の集電ピン9が封口部材6の中央部に形成された貫通孔に圧入されて、負極に達することで確保されている。また、正極の集電は、正極3と電池缶2とが接続されることで確保される。そして、電池缶2の外周面は、図示しない外装ラベルによって覆われており、電池缶2の下部に正極端子が位置している。

【0037】つぎに、正極活物質であるオキシ水酸化ニッケルについて、詳しく説明する。本実施の形態においては、正極活物質としてオキシ水酸化ニッケル、特にベータ型オキシ水酸化ニッケルを採用する。

【0038】図3は、本実施の形態にかかる電池の正極活物質に用いる略球状のベータ型オキシ水酸化ニッケル(A)と、従来の電池の正極活物質に用いる非球状のベータ型オキシ水酸化ニッケル(B)を示す図である。ここで、図3Aおよび図3Bにおいて、それぞれ上段は本実施の形態のベータ型オキシ水酸化ニッケル、および従来のベータ型オキシ水酸化ニッケルの電子顕微鏡写真を示すものであり、またそれぞれ下段は上段の写真的粒子の外形をわかりやすいように示したものである。

【0039】図3Aからわかるように、本実施の形態にかかるベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。すなわち、粒子の表面は角が取れ比較的滑らかであり、全体の形状は若干細長いものや若干扁平に近いものもあるが全体としては略球状を呈している。これに対して、図3Bからわかるように、従来のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、非球状である。

【0040】本実施の形態で用いる正極活物質である、ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、以下の平均粒径と粒度分布の範囲内にあることが望ましい。すなわち、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの平均粒径は、 $1.9 \sim 4.0 \mu\text{m}$ の範囲内にあることが望ましい。また、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒度分布は、 $5 \sim 80 \mu\text{m}$ の範囲内にあることが望ましい。なお、粒度分布の最小値はふり下5%の値であり、粒度分布の最大値はふり下95%の値である。

【0041】略球状のベータ型オキシ水酸化ニッケルのタップ(Tap)密度とバルク(Bulk)密度はつぎの範囲内にあることが望ましい。すなわち、ベータ型オキシ水酸化ニッケルのタップ密度は $2.2 \sim 2.7 \text{ g/cm}^3$ の範囲内にあることが望ましい。また、ベータ型オキシ水酸化ニッケルのバルク密度は $1.6 \sim 2.2 \text{ g/cm}^3$ の範囲内にあることが望ましい。

【0042】なお、タップ密度とバルク密度(「かさ密度」ともいう)の測定方法はつぎの通りである。すなわち、対象となる粉末を特定の容器に自然落下充填し、この時の質量をA(g)、体積をB( $\text{cm}^3$ )、容器を持ち上げて容器の底を机などに200回軽くぶつけた(タッピング)後の体積をC( $\text{cm}^3$ )とすると以下の式で定義される。バルク密度=A/B( $\text{g/cm}^3$ )、タップ密度=A/C( $\text{g/cm}^3$ )

【0043】つぎに、正極に添加するアルカリ土類金属化合物について説明する。本実施の形態にかかる正極は、ベータ型オキシ水酸化ニッケルおよびアルカリ土類金属化合物を含んでいる。ここで、アルカリ土類金属化合物は、アルカリ土類金属の水酸化物およびアルカリ土類金属の酸化物などである。これらのアルカリ土類金属の水酸化物およびアルカリ土類金属の酸化物などの添加の方法は、これらのうちのいずれか一つであってもよいし、またはこれらの任意の組み合わせからなる混合物からなるものであってもよい。

【0044】なお、アルカリ土類金属化合物は、上述のアルカリ土類金属の水酸化物またはアルカリ土類金属の酸化物に限定されるわけではない。アルカリ土類金属化合物は、このほかアルカリ土類金属の塩などを採用することができる。

【0045】また、アルカリ土類金属は、Ca、Mg、Sr、Baなどを採用することができる。ここで、アルカリ土類金属の採用の方法は、これらのうちのいずれか一つであってもよいし、またはこれらの任意の組み合わせからなる混合物からなるものであってもよい。

【0046】正極中のアルカリ土類金属は、正極活物質(ベータ型オキシ水酸化ニッケル)に対して0.08~3.0質量%の範囲にあることが望ましい。また、正極中のアルカリ土類金属は、正極活物質(ベータ型オキシ水酸化ニッケル)に対して0.1~3.0質量%の範囲にあることがさらに望ましい。ここで、「質量%」は、アルカリ土類金属化合物中に存在するアルカリ土類金属の全質量を、正極活物質の全質量に対して、パーセント表示したものである。

【0047】アルカリ土類金属化合物の平均粒径は $10 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲内にあることが望ましい。平均粒径がこの範囲内にあると、アルカリ土類金属化合物を正極中に分散させやすいという利点があるからである。

【0048】アルカリ土類金属化合物の粒度分布は $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲内にあることが望ましい。粒度分布がこの範囲内にあると、アルカリ土類金属化合物を正極中に分散させやすいという利点があるからである。

【0049】つぎに、正極活物質に添加する希土類元素化合物について説明する。本実施の形態にかかる正極は、ベータ型オキシ水酸化ニッケルおよび希土類元素化合物を含んでいる。ここで、希土類元素化合物は、希土類元素の水酸化物および希土類元素の酸化物などであ



る。これらの希土類元素の水酸化物および希土類元素の酸化物などの添加の方法は、これらのうちのいずれか一つであってもよいし、またはこれらの任意の組み合わせからなる混合物からなるものであってもよい。

【0050】なお、希土類元素化合物は、上述の希土類元素の水酸化物または希土類元素の酸化物に限定されるわけではない。希土類元素化合物は、このほか希土類元素の塩などを採用することができる。

【0051】また、希土類元素は、Y、Yb、Er、Gdなどを採用することができる。ここで、希土類元素の採用の方法は、これらのうちのいずれか一つであってもよいし、またはこれらの任意の組み合わせからなる混合物からなるものであってもよい。

【0052】なお、希土類元素は、上述のY、Yb、Er、Gdに限定されるわけではない。希土類元素は、このほかSc、La、Ce、Tmなどを採用することができる。

【0053】正極中の希土類元素は、正極活物質（ベータ型オキシ水酸化ニッケル）に対して0.08～3.1質量%の範囲にあることが望ましい。また、正極中の希土類元素は、正極活物質（ベータ型オキシ水酸化ニッケル）に対して0.1～3.0質量%の範囲にあることがさらに望ましい。ここで、「質量%」は、希土類元素化合物中に存在する希土類元素の全質量を、正極活物質の全質量に対して、パーセント表示したものである。

【0054】希土類元素化合物の平均粒径は10～50μmの範囲内にあることが望ましい。平均粒径がこの範囲内にあると、希土類元素化合物を正極中に分散させやすいという利点があるからである。

【0055】希土類元素化合物の粒度分布は1～100μmの範囲内にあることが望ましい。粒度分布がこの範囲内にあると、希土類元素化合物を正極中に分散させやすいという利点があるからである。

【0056】従来のニッケル亜鉛電池、すなわち正極活物質にオキシ水酸化ニッケルを使用するニッケル亜鉛電池においては、電池を長期保存した場合、オキシ水酸化ニッケルと電解液中のアルカリが反応し、酸素ガスが発生する。この反応は、オキシ水酸化ニッケルが水酸化ニッケルへ還元されるために、電池においては自己放電反応となり、製造直後は長時間の放電ができて長時間保存されると電池の放電時間が低下する。

【0057】本実施の形態によれば、正極中にCa、Mg、Sr、Baなどのアルカリ土類金属化合物またはY、Yb、Er、Gdなどの希土類元素化合物を添加することにより、ベータ型オキシ水酸化ニッケルと水酸化カリウムとの反応が抑制され、酸素ガス発生速度が小さくなる。その結果、電池の自己放電が小さくなり、長期間保存しても放電容量維持率が高い、保存特性の優れた電池を供給することができる。

【0058】なお、上述の発明の実施の形態では、正極

活物質としてその形状が略球状のベータ型オキシ水酸化ニッケルについて説明したが、このベータ型オキシ水酸化ニッケルはその形状が略球状のものに限定されるわけではなく、その他いかなる形状の場合においても、本発明が適用できることはもちろんである。

【0059】また、上述の発明の実施の形態では、正極活物質としてベータ型オキシ水酸化ニッケル成分の場合について説明したが、正極活物質はこのベータ型オキシ水酸化ニッケル成分の場合に限定されるわけではなく、ベータ型オキシ水酸化ニッケルに他の成分、例えば二酸化マンガなどが共存していてもかまわないことはもちろんである。

【0060】また、上述の発明の実施の形態では、一次電池であるニッケル亜鉛電池について説明したが、この一次電池に限定されるわけではなく、このほか二次電池であるニッケル亜鉛電池についても、本発明が適用できることはもちろんである。

【0061】また、上述の発明の実施の形態では、円筒形のニッケル亜鉛電池について説明したが、この円筒形電池に限定されるわけではなく、このほか扁平形など他の形状のニッケル亜鉛電池についても、本発明が適用できることはもちろんである。また、電池サイズは特に限定されるものではない。また、本発明は上述の実施の形態に限らず本発明の要旨を逸脱することなくその他種々の構成を採り得ることはもちろんである。

【0062】つぎに、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムのうちの1種類以上の元素を含有するベータ型オキシ水酸化ニッケルおよびその製造方法、このベータ型オキシ水酸化ニッケルを含む正極活物質、並びにこの正極活物質を用いるニッケル亜鉛電池にかかる発明の実施の形態について説明する。

【0063】まず、本発明のニッケル亜鉛電池の構成について説明する。図2は本実施の形態にかかるニッケル亜鉛電池の他の構成例を示す縦断面図である。すなわち、このニッケル亜鉛電池は、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムのうちの1種類以上の元素を含有するベータ型オキシ水酸化ニッケル（β-NiOOH）を正極活物質とする正極と、亜鉛を負極活物質とする負極とを有する電池である。

【0064】具体的には、このニッケル亜鉛電池1は、電池缶2と、正極3と、セパレータ4と、負極5と、封口部材6と、ワッシャー7と、負極端子板8と、集電ビン9とを備えている。

【0065】正極3は、中空円筒状をしており、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムのうちの1種類以上の元素を含有するベータ型オキシ水酸化ニッケルと、導電剤である黒鉛粉末と、電解液である水酸化カリウム水溶液とからなる正極合剤を中空円筒状に成形した正極ベレット3a、3b、3cが電池缶2の内部に積層されている。

【0066】このニッケル亜鉛電池1の他の構成は、上述したニッケル亜鉛電池、すなわち、ベータ型オキシ水酸化ニッケルおよびアルカリ土類金属化合物を含む正極、またはベータ型オキシ水酸化ニッケルおよび希土類元素化合物を含む正極を、用いるニッケル亜鉛電池の構成と同様である。

【0067】つぎに、本発明の正極活物質であるベータ型オキシ水酸化ニッケルについて説明する。本発明のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムのうちの1種類以上の元素を含有している。このマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムのうちの1種類以上の元素の含有率は、合計で0.01~30質量%の範囲にあることが望ましい。また、このマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムのうちの1種類以上の元素の含有率は、合計で0.05~20質量%の範囲にあることがさらに望ましい。

【0068】なお、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、またはバリウムは、ベータ型オキシ水酸化ニッケルに固溶していることが望ましい。また、マグネシウムの含有量はマグネシウム含有率で表し、マグネシウム含有率(質量%) = {マグネシウム量 / (ニッケル量 + マグネシウム量)} × 100とする。カルシウム、ストロンチウム、およびバリウムの含有量は、それぞれカルシウム含有率、ストロンチウム含有率、およびバリウム含有率で表す。カルシウム含有率、ストロンチウム含有率、およびバリウム含有率は、マグネシウム含有率の場合と同様な式により定義される。

【0069】また、本発明のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。その略球状の程度は、上述した略球状のベータ型オキシ水酸化ニッケルと同程度である。言い換えると、図3Aで説明した形状と同程度である。すなわち、本発明のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、ほとんどの粒子の表面は角が取れ比較的滑らかである。一部の粒子の形状は若干細長いものや若干扁平に近いものもあるが全体としては略球状を呈している。

【0070】本発明のベータ型オキシ水酸化ニッケルの平均粒径は5~30μmの範囲内にあることが望ましい。この範囲内にあると、粒子間の接触面積が大きくなり、反応性が向上するという利点があるからである。また、本発明のベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒度分布は1~60μmの範囲内にあることが望ましい。

【0071】本発明のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、タップ密度が1.8~2.7(g/cm<sup>3</sup>)であり、バルク密度が1.4~2.2(g/cm<sup>3</sup>)であることが望ましい。

【0072】つぎに、本発明のベータ型オキシ水酸化ニッケルの製造方法について説明する。ベータ型オキシ水酸化ニッケルの製造方法は、つぎの2つの工程を含んで

いる。

【0073】第1の工程では、マグネシウム塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩のうちの1種類以上の金属塩を含む、ニッケル塩水溶液にアルカリ水溶液を加えて、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムのうちの1種類以上の元素を含有する水酸化ニッケルを合成する。

【0074】本発明のマグネシウム等を含有させているベータ型オキシ水酸化ニッケルの製造方法において、マグネシウム等はベータ型水酸化ニッケルの時点で含有されている。ベータ型水酸化ニッケルは硫酸ニッケルや硝酸ニッケルのようなニッケル塩を水に溶解して所定濃度のニッケル塩水溶液を調製し、ここに水酸化ナトリウム水溶液や水酸化カリウム水溶液のようなアルカリ水溶液を混合して不溶性の水酸化ニッケルを中和反応で生成させる。

【0075】この後、この水酸化ニッケルを水洗することにより不要な副生塩を除去し、更に乾燥して製造されている。この時、マグネシウム等を含有させているベータ型水酸化ニッケルは硫酸マグネシウム等のような塩をニッケル塩とともにあらかじめ水に溶解させることによって得られる。

【0076】第1工程により得られる水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。また、そのタップ密度は1.8~2.7(g/cm<sup>3</sup>)であり、バルク密度は1.4~2.2(g/cm<sup>3</sup>)であることが望ましい。

【0077】つぎに、第2の工程では、第1の工程で得られた水酸化ニッケルを、次亜塩素酸ナトリウムなどの次亜塩素酸塩からなる酸化剤を含むアルカリ液相中で酸化させ、ベータ型オキシ水酸化ニッケルを合成する。すなわち、水酸化ニッケルを適当な酸化剤、例えば次亜塩素酸ナトリウムと、適当なアルカリ種、例えば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムとを含む液相中で酸化させる方法(化学酸化法)によりオキシ水酸化ニッケルを合成すると、その過程において、ベータ型、ガンマ型に関わらず、上述した不純物イオンが合成液相中に流出して結晶内からある程度除去され、その結果、自己放電の少ない、1次電池用の活物質により適したオキシ水酸化ニッケルが得られる。ちなみに、この時の酸化反応は以下の通りである。 $2Ni(OH)_2 + ClO^- \rightarrow 2NiOOH + Cl^- + H_2O$ この時、液相中のpHにより、生成するオキシ水酸化ニッケルが異なる。すなわち、所定のpHにすることにより高密度のベータ型オキシ水酸化ニッケルが生成する。

【0078】つぎに、一般的なニッケル亜鉛電池における、正極反応、負極反応、全反応および理論起動力について説明し、さらにニッケル極内の内部抵抗が増加し、充放電サイクルの容量が劣化する機構について説明する。

【0079】ニッケル亜鉛電池における正極反応、負極

反応、全反応および理論起動力は以下の通りである。

正極： $\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$

$E_0 = 0.49 \text{ V}$

負極： $\text{Zn} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$

$E_0 = -1.25 \text{ V}$

全反応： $2\text{NiOOH} + \text{Zn} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{ZnO}$

理論起動力： $E_0 = 1.74 \text{ V}$

このように放電反応によって、オキシ水酸化ニッケルと 10 亜鉛から、水酸化ニッケルと酸化亜鉛が生成する。

【0080】一方、ベータ型オキシ水酸化ニッケルを正極活物質として用いたニッケル亜鉛電池においては充電時、特に過充電時におけるガンマ型オキシ水酸化ニッケルの生成を抑制することが充放電サイクルによる容量劣化を防止するために重要である。

【0081】一般にニッケル極は充電反応によってベータ型水酸化ニッケル内のプロトンが電解液中の水酸イオンと反応して水を生成する。このプロトンは結晶内を移動するが、その移動のしやすさを示す拡散速度は結晶格子内を自由に動くことができるかどうかで決まり、拡散速度が小さい場合には高次酸化物であるガンマ型オキシ水酸化ニッケルを多量に生成することになる。

【0082】また、ガンマ型オキシ水酸化ニッケルの真密度は  $3.79 \text{ g/cm}^3$  であり、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの真密度  $4.68 \text{ g/cm}^3$  に比べて小さいため体積膨張を引き起こす。一方、このガンマ型オキシ水酸化ニッケルが放電されるとアルファ型水酸化ニッケルを生成し、真密度は  $2.82 \text{ g/cm}^3$  となりさらに体積膨張を引き起こす。このような体積膨張によってニッケル極内の内部抵抗が増加し、充放電サイクルの容量が劣化する。

【0083】これに対して本発明は、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムのうちの1種類以上の元素を含有させたベータ型オキシ水酸化ニッケルを正極活物質に用いることによってガンマ型オキシ水酸化ニッケル生成による電極膨張を抑制し、充放電サイクルによる容量劣化を大幅に向上させることができる。

【0084】すなわち、本発明のマグネシウム等を含有させたベータ型オキシ水酸化ニッケルでは、結晶内に欠陥がで、結晶がひずむことによってプロトンの自由さが増し、拡散速度が大きくなる。よって、ガンマ型オキシ水酸化ニッケルの生成による体積膨張を抑制し、充放電サイクルによる容量劣化を向上することができる。

【0085】なお、上述の発明の実施の形態では、正極活物質としてその形状が略球状のベータ型オキシ水酸化ニッケルについて説明したが、このベータ型オキシ水酸化ニッケルはその形状が略球状のものに限定されるわけではなく、その他いかなる形状の場合においても、本発明が適用できることはもちろんである。

【0086】また、上述の発明の実施の形態では、正極活物質としてベータ型オキシ水酸化ニッケル一成分のみの場合について説明したが、正極活物質はこのベータ型オキシ水酸化ニッケル一成分のみの場合に限定されるわけではなく、ベータ型オキシ水酸化ニッケルに他の成分、例えば二酸化マンガなどが共存していてもかまわないことはもちろんである。

【0087】また、上述の発明の実施の形態では、二次電池であるニッケル亜鉛電池について説明したが、この二次電池に限定されるわけではなく、このほか一次電池であるニッケル亜鉛電池についても、本発明が適用できることはもちろんである。

【0088】また、上述の発明の実施の形態では、円筒形のニッケル亜鉛電池について説明したが、この円筒形電池に限定されるわけではなく、このほか扁平形など他の形状のニッケル亜鉛電池についても、本発明が適用できることはもちろんである。また、電池サイズは特に限定されるものではない。

【0089】また、本発明は上述の実施の形態に限らず本発明の要旨を逸脱することなくその他種々の構成を採用得ることはもちろんである。

【0090】

【実施例】次に、本発明の具体的な実施例について説明する。まず、ベータ型オキシ水酸化ニッケルおよびアルカリ土類金属化合物を含む電池用正極、またはベータ型オキシ水酸化ニッケルおよび希土類元素化合物を含む電池用正極、並びにこれらの電池用正極を用いるニッケル亜鉛電池にかかる実施例について説明する。ただし、本発明はこれら実施例に限定されるものではないことはもちろんである。

【0091】最初に、本実施例で用いるサンプルの作製方法について説明する。まず、ベータ型オキシ水酸化ニッケルを合成する。すなわち、最初に、硫酸ニッケルまたは硝酸ニッケルの水溶液に水酸化ナトリウム水溶液または水酸化カリウム水溶液を加え混合して、不溶性の水酸化ニッケルを合成する。この後、この水酸化ニッケルを水洗することにより不要な副生塩を除去し、さらに乾燥する。この工程により得られる水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。

【0092】つぎに、上述で得られた水酸化ニッケルを、次亜塩素酸ナトリウムなどの次亜塩素酸塩からなる酸化剤を含むアルカリ液相中で酸化させ、ベータ型オキシ水酸化ニッケルを合成する。この工程により得られるベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。また、タップ密度は  $2.5 \text{ g/cm}^3$ 、バルク密度は  $2.0 \text{ g/cm}^3$ 、平均粒径は  $20 \mu\text{m}$ 、粒度分布は  $5 \sim 70 \mu\text{m}$  である。

【0093】つぎに、上述のベータ型オキシ水酸化ニッケルを用いて、単三形のニッケル亜鉛電池の作製した。まず、上述で得られたベータ型オキシ水酸化ニッケルと、

アルカリ土類金属化合物または希土類元素化合物とを、所定量秤量してレディゲミキサーを用いて混合した。

【0094】つぎに、上述で得られたアルカリ土類金属化合物または希土類元素化合物を混合したベータ型オキシ水酸化ニッケルと、黒鉛粉末（平均粒径：6  $\mu\text{m}$ 、粒度分布：1～25  $\mu\text{m}$ 、灰分0.3質量%以下の高純度粉末黒鉛）と、水酸化カリウム水溶液（40質量%）とを用いて、ベータ型オキシ水酸化ニッケル混合粉末：黒鉛粉末：水酸化カリウム水溶液をそれぞれ質量比で86：8：6の割合でインペラーやボールミルで混合して正極合剤とした。この正極合剤を同条件で加圧し、中空円筒状に成形することにより正極を作製した。そして、この正極を図1に示すように、電池缶2の内側に挿入した。

【0095】つぎに、この正極の内側に、不織布からなるセバレータ（親水化処理したポリオレフィン系セバレータ）を挿入し、1.5gの水酸化カリウム水溶液を注液後、亜鉛粉末、ゲル化剤、水酸化カリウム水溶液の65：1：34の混合物に添加剤を微量加えて作成した負極5を5g充填した。

【0096】最後に、電池缶2の開口部を、ワッシャー7と集合ピン9とが取り付けられた封口部材6により封\*

正極への添加剤の種類と電池特性

正極への添加剤	添加物の添加量 金属元素換算で 正極活物質に対 する (質量%)	1.5 W定電力 1.0 V終止電圧 までの放電時間		自己放電率 (%)
		電池製作直後 (分)	60℃20日保存後 (分)	
なし	-	48	28	48
Ca(OH) <sub>2</sub>	1.0	48	36	22
Mg(OH) <sub>2</sub>		48	36	22
Sr(OH) <sub>2</sub>		48	36	22
Ba(OH) <sub>2</sub>		48	36	22
CaO		48	36	22
MgO		48	36	22
SrO		48	36	22
BaO		48	36	22
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		48	36	22
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		48	36	22
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		48	36	22
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		48	36	22

【0100】つぎに、アルカリ土類金属化合物および希土類元素化合物について、添加濃度を細かく変えたサンプルを作製した。正極に添加するアルカリ土類金属化合物および希土類元素化合物は、表2に示すとおりである。アルカリ土類金属化合物としては、Caの水酸化物と酸化物である。また、希土類元素化合物としては、Yの酸化物である。これらのアルカリ土類金属化合物および希土類元素化合物の添加濃度は、正極活物質に対し

\*□して、インサイドアウト構造である円筒形の単三形ニッケル亜鉛電池1（アルカリ電池）を作製した。

【0097】つぎに、本実施例で用いた具体的なサンプルについて説明する。まず、添加濃度を一定にして、アルカリ土類金属化合物と希土類元素化合物の種類をいろいろ変えたサンプルを作製した。正極中に添加するアルカリ土類金属化合物および希土類元素化合物は、表1に示すとおりである。アルカリ土類金属化合物としては、Ca、Mg、Sr、およびBaの水酸化物と酸化物である。また、希土類元素化合物としては、Y、Yb、Er、およびGdの酸化物である。

【0098】これらのアルカリ土類金属化合物および希土類元素化合物の添加濃度は、正極活物質に対して、アルカリ土類金属または希土類元素として1.0質量%である。これらのアルカリ土類金属化合物または希土類元素化合物を添加した正極を用いて、上述の方法によりニッケル亜鉛電池のサンプルを作製した。なお、本実施例にかかる電池の効果を比較するために、アルカリ土類金属化合物および希土類元素化合物のいずれも添加しない正極を用いた電池も作製した。

【0099】

【表1】

て、アルカリ土類金属または希土類元素として0.05～3.50質量%の範囲内で細かく変化させた。これらのアルカリ土類金属化合物または希土類元素化合物を添加した正極を用いて、上述の方法によりニッケル亜鉛電池のサンプルを作製した。なお、本実施例にかかる電池の効果を比較するために、アルカリ土類金属化合物および希土類元素化合物のいずれも添加しない正極を用いた電池も作製した。

【0101】

\* \* 【表2】

正極への添加剤の添加量と電池特性

正極への添加剤	添加物の添加量 金属元素換算で 正極活物質に対 する (質量%)	1.5 W定電力 までの放電時間	1.0 V終止電圧 電池製作直後   60℃20日保存後	自己放電率 (%)
		(分)	(分)	
なし	-	48	26	46
Ca(OH) <sub>2</sub>	0.05	48	26	46
	0.08	48	28	42
	0.10	48	36	25
	0.12	48	36	22
	0.15	48	36	22
	0.50	46	36	22
	1.00	46	36	22
	2.00	46	36	22
	2.50	46	36	22
	2.80	46	36	22
	2.90	46	36	22
	3.00	46	36	22
	3.10	40	28	30
	3.20	36	24	33
	3.50	32	20	38
CaO	0.05	46	26	43
	0.08	46	28	39
	0.10	46	36	22
	0.12	46	36	22
	0.15	48	36	22
	0.50	46	36	22
	1.00	46	36	22
	2.00	44	36	18
	2.50	44	36	18
	2.80	44	36	18
	2.90	44	36	18
	3.00	44	36	18
	3.10	32	26	19
	3.20	28	22	21
	3.50	26	20	23
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	48	26	46
	0.08	48	28	42
	0.10	48	36	25
	0.12	46	36	22
	0.15	46	36	22
	0.50	48	36	22
	1.00	46	36	22
	2.00	46	36	22
	2.50	46	36	22
	2.80	46	36	22
	2.90	46	36	22
	3.00	46	36	22
	3.10	40	28	30
	3.20	36	24	33
	3.50	32	20	38

【0102】つぎに、上述のように作製した電池のサンプルの評価方法について説明する。すなわち、上述のように作製した電池を、2種の条件で特性評価を行った。第1の条件としては、電池製造直後に20℃の雰囲気中で1.5Wの定電力放電で放電終止電圧1.0Vに達するまでの放電時間を測定した。つぎに、第2の条件として、電池を60℃雰囲気中で20日間保存した後に20℃雰囲気に戻し、1.5Wの定電力放電で放電終止電圧1.0Vに達するまでの放電時間を測定した。また、これら2つの条件による放電時間をもとに、自己放電率を計算した。

【0103】それぞれのサンプルについて、電池作製直後の放電時間、保存後の放電時間、および自己放電率について、その結果を示したものが表1および2である。まず、表1についてみてみる。表1は、正極にアルカリ土類金属化合物または希土類元素化合物を1.0質量%

添加した場合である。

【0104】電池作製直後の放電時間を見ると、何も添加していない場合は、放電時間が48分であるのに対して、アルカリ土類金属化合物または希土類元素化合物を添加した場合は、放電時間が46分とほとんど変化をしていない。

【0105】つぎに、60℃20日保存後の放電時間を見ると、何も添加していない場合は、放電時間が26分と電池作製直後の放電時間48分に比較して保存劣化が著しいのに対し、アルカリ土類金属化合物または希土類元素化合物を添加した場合は、放電時間が36分と電池作製直後の放電時間46分に比較して保存劣化が抑制されている。

【0106】つぎに、自己放電率を見ると、何も添加していない場合は、自己放電率が46%と保存劣化が著しいのに対し、アルカリ土類金属化合物または希土類元素

化合物を添加した場合は、自己放電率が22%と保存劣化が抑制されている。

【0107】これらのことから、アルカリ土類金属化合物または希土類元素化合物を1.0%添加した正極を用いることによって、保存特性の優れたニッケル亜鉛電池を得ることができる。

【0108】つぎに、表2の結果について見てみる。表2は、アルカリ土類金属化合物または希土類元素化合物の添加濃度を変化させた場合である。

【0109】まず、Caの水酸化物（水酸化カルシウム）についてみる。電池作製直後の放電時間を見ると、何も添加していない場合は、放電時間が48分であるのに対して、水酸化カルシウムを添加した場合は、水酸化カルシウムの添加濃度が増加するに従い、放電時間は48分から32分とただちに減少している。ここで、電池作製直後の放電時間の基準をつぎのようにする。すなわち、何も添加していない場合の放電時間の80%以上であれば満足できるものとする。ここでは、何も添加していない場合の放電時間が48分であるので、その80%の38.4分以上であれば満足できることにな  
20 る。そうすると、水酸化カルシウムの添加濃度が0.05~3.10質量%の範囲内にあることが望ましいことになる。

【0110】つぎに、60℃20日保存後の放電時間を見てみる。何も添加していない場合は、放電時間が26分であるのに対して、水酸化カルシウムを添加した場合は、添加濃度が増加するに従い、放電時間が26分から36分と増加しさらに20分まで減少している。何も添加していない場合の放電時間が26分であるのに対して、水酸化カルシウムの添加濃度が0.08~3.10質量  
30 %の範囲では放電時間が28~36分と長くなっている。したがって、水酸化カルシウムの添加濃度が0.08~3.10質量%の範囲内にあることが望ましい。またさらに、水酸化カルシウムの添加濃度が0.10~3.00質量%の範囲内にあると、放電時間は36分と非常に長くなっている。したがって水酸化カルシウムの添加濃度が0.10~3.00質量%の範囲内にあることがさらに望ましい。

【0111】つぎに、自己放電率を見てみる。何も添加していない場合は、自己放電率が46%であるのに対して、水酸化カルシウムを添加した場合は、添加濃度が増加するに従い、自己放電率が46%から22%と減少しさらに38%まで増加している。何も添加していない場合の自己放電率が46%であるのに対して、水酸化カルシウムの添加濃度が0.08~3.50質量%の範囲では自己放電率が22~42%と低い値となっている。したがって、水酸化カルシウムの添加濃度が0.08~3.50質量%の範囲内にあることが望ましい。またさらに、水酸化カルシウムの添加濃度が0.10~3.00質量%の範囲内にあると、自己放電率は22~25%  
50

と非常に低い値となっている。したがって水酸化カルシウムの添加濃度が0.10~3.00質量%の範囲内にあることがさらに望ましい。

【0112】上述の水酸化カルシウム添加の場合について総合的に判断する。すなわち、上述の電池作製直後の放電時間、60℃20日保存後の放電時間、および自己放電率の評価において、それぞれ望ましとされた添加濃度の範囲のうち、互いに共通する範囲を最適な範囲とする。その結果、水酸化カルシウムの添加濃度は0.08~3.10質量%の範囲内にあることが望ましい。またさらに、水酸化カルシウムの添加濃度が0.10~3.00質量%の範囲内にあることがさらに望ましい。

【0113】つぎに、Caの酸化物（酸化カルシウム）についてみる。電池作製直後の放電時間を見ると、何も添加していない場合は、放電時間が48分であるのに対して、酸化カルシウムを添加した場合は、酸化カルシウムの添加濃度が増加するに従い、放電時間は46分から26分とただちに減少している。ここで、何も添加していない場合の放電時間の80%以上であれば満足できるものとする。ここでは、何も添加していない場合の放電時間が48分であるので、その80%の38.4分以上であれば満足できることになる。そうすると、酸化カルシウムの添加濃度が0.05~3.00質量%の範囲内にあることが望ましいことになる。

【0114】つぎに、60℃20日保存後の放電時間を見てみる。何も添加していない場合は、放電時間が26分であるのに対して、酸化カルシウムを添加した場合は、添加濃度が増加するに従い、放電時間が26分から36分と増加しさらに20分まで減少している。何も添加していない場合の放電時間が26分であるのに対して、酸化カルシウムの添加濃度が0.08~3.00質量%の範囲では放電時間が28~36分と長くなっている。したがって、酸化カルシウムの添加濃度が0.08~3.00質量%の範囲内にあることが望ましい。またさらに、水酸化カルシウムの添加濃度が0.10~3.00質量%の範囲内にあると、放電時間は36分と非常に長くなっている。したがって酸化カルシウムの添加濃度が0.10~3.00質量%の範囲内にあることがさらに望ましい。

【0115】つぎに、自己放電率を見てみる。何も添加していない場合は、自己放電率が46%であるのに対して、酸化カルシウムを添加した場合は、添加濃度が増加するに従い、自己放電率が43%から18%と減少しさらに23%まで増加している。何も添加していない場合の自己放電率が46%であるのに対して、水酸化カルシウムの添加濃度が0.05~3.50質量%の範囲では自己放電率が18~43%と低い値となっている。したがって、水酸化カルシウムの添加濃度が0.05~3.50質量%の範囲内にあることが望ましい。またさらに、酸化カルシウムの添加濃度が0.10~3.50質

量%の範囲内にあると、自己放電率は18～23%と非常に低い値となっている。したがって水酸化カルシウムの添加濃度が0.10～3.50質量%の範囲内にあることがさらに望ましい。

【0116】上述の酸化カルシウム添加の場合について総合的に判断する。すなわち、上述の電池作製直後の放電時間、60℃20日保存後の放電時間、および自己放電率の評価において、それぞれ望ましとされた添加濃度の範囲のうち、互いに共通する範囲を最適な範囲とする。その結果、酸化カルシウムの添加濃度は0.08～3.00質量%の範囲内にあることが望ましい。またさらに、酸化カルシウムの添加濃度が0.10～3.00質量%の範囲内にあることがさらに望ましい。

【0117】上述の水酸化カルシウムおよび酸化カルシウムを添加の場合、すなわちアルカリ土類金属化合物の一つであるカルシウム化合物を添加した場合について総合的に判断する。すなわち、上述の水酸化カルシウムおよび酸化カルシウムの評価において、それぞれ望ましとされた添加濃度の範囲のうち、互いに共通する範囲を最適な範囲とする。その結果、カルシウム化合物の添加濃度は0.08～3.00質量%の範囲内にあることが望ましい。またさらに、カルシウム化合物の添加濃度が0.10～3.00質量%の範囲内にあることがさらに望ましい。

【0118】つぎに、Yの酸化物（酸化イットリウム）についてみる。電池作製直後の放電時間を見ると、何も添加していない場合は、放電時間が48分であるのに対して、酸化イットリウムを添加した場合は、酸化イットリウムの添加濃度が増加するに従い、放電時間は48分から32分とただちに減少している。ここで、何も添加していない場合の放電時間の80%以上であれば満足できるものとする。ここでは、何も添加していない場合の放電時間が48分であるので、その80%の38.4分以上であれば満足できることになる。そうすると、酸化イットリウムの添加濃度が0.05～3.10質量%の範囲内にあることが望ましいことになる。

【0119】つぎに、60℃20日保存後の放電時間を見てみる。何も添加していない場合は、放電時間が26分であるのに対して、酸化イットリウムを添加した場合は、添加濃度が増加するに従い、放電時間が26分から36分と増加しさらに20分まで減少している。何も添加していない場合の放電時間が26分であるに対して、酸化イットリウムの添加濃度が0.08～3.10質量%の範囲では放電時間が28～36分と長くなっている。したがって、酸化イットリウムの添加濃度が0.08～3.10質量%の範囲内にあることが望ましい。またさらに、水酸化イットリウムの添加濃度が0.10～3.00質量%の範囲内にあると、放電時間は36分と非常に長くなっている。したがって酸化イットリウムの添加濃度が0.10～3.00質量%の範囲内にあること

がさらに望ましい。

【0120】つぎに、自己放電率を見てみる。何も添加していない場合は、自己放電率が46%であるのに対して、酸化イットリウムを添加した場合は、添加濃度が増加するに従い、自己放電率が46%から22%と減少しさらに38%まで増加している。何も添加していない場合の自己放電率が46%であるのに対して、水酸化イットリウムの添加濃度が0.08～3.50質量%の範囲では自己放電率が22～42%と低い値となっている。したがって、水酸化イットリウムの添加濃度が0.08～3.50質量%の範囲内にあることが望ましい。またさらに、酸化イットリウムの添加濃度が0.10～3.00質量%の範囲内にあると、自己放電率は22～25%と非常に低い値となっている。したがって水酸化イットリウムの添加濃度が0.10～3.00質量%の範囲内にあることがさらに望ましい。

【0121】上述の酸化イットリウム添加の場合について総合的に判断する。すなわち、上述の電池作製直後の放電時間、60℃20日保存後の放電時間、および自己放電率の評価において、それぞれ望ましとされた添加濃度の範囲のうち、互いに共通する範囲を最適な範囲とする。その結果、酸化イットリウムの添加濃度は0.08～3.10質量%の範囲内にあることが望ましい。またさらに、酸化イットリウムの添加濃度が0.10～3.00質量%の範囲内にあることがさらに望ましい。

【0122】なお、表2において、アルカリ土類金属化合物および希土類元素化合物として掲載した元素はCa、Yであるが、他のMg、Sr、Ba、Yb、Er、Gdの化合物を添加したばあいも同様な結果が得られた。

【0123】以上のことから、本実施例によれば、正極中にCa、Mg、Sr、Baなどのアルカリ土類金属化合物またはY、Yb、Er、Gdなどの希土類元素化合物を添加することにより、ベータ型オキシ水酸化ニッケルと水酸化カリウムとの反応が抑制され、酸素ガス発生速度が小さくなる。その結果、電池の自己放電が小さくなり、長期間保存しても放電容量維持率が高い、保存特性の優れた電池を供給することができる。ここで、アルカリ土類金属化合物の添加濃度は0.08～3.00質量%の範囲内にあることが望ましい。またさらに、アルカリ土類金属化合物の添加濃度が0.10～3.00質量%の範囲内にあることがさらに望ましい。また、希土類元素化合物の添加濃度は0.08～3.10質量%の範囲内にあることが望ましい。またさらに、希土類元素化合物の添加濃度が0.10～3.00質量%の範囲内にあることがさらに望ましい。

【0124】つぎに、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムのうちの1種類以上の元素を含有するベータ型オキシ水酸化ニッケルおよびその製造方法、このベータ型オキシ水酸化ニッケルを含む正極活物

質、並びにこの正極活物質を用いるニッケル亜鉛電池にかかる実施例について説明する。ただし、本発明はこれら実施例に限定されるものではないことはもちろんである。

【0125】まず、本実施例におけるサンプルの作製方法について説明する。

【実施例1】まず、マグネシウムを含有するベータ型オキシ水酸化ニッケルを合成した。すなわち、最初に硫酸マグネシウムを所定量含む、硫酸ニッケルまたは硝酸ニッケルの水溶液に水酸化ナトリウム水溶液または水酸化カリウム水溶液を加え混合して、マグネシウムを含有する不溶性の水酸化ニッケルを合成する。この後、この水酸化ニッケルを水洗することにより不要な副生塩を除去し、更に乾燥して製造する。この工程により得られる水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。

【0126】つぎに、上述で得られた水酸化ニッケルを、次亜塩素酸ナトリウムなどの次亜塩素酸塩からなる酸化剤を含むアルカリ液相中で酸化させ、ベータ型オキシ水酸化ニッケルを合成する。この工程により得られるベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。また、得られたベータ型オキシ水酸化ニッケルはマグネシウムを0.01質量%含有している。

【0127】つぎに、上述のベータ型オキシ水酸化ニッケルを用いて、単三形のニッケル亜鉛電池の作製した。すなわち、上述で得られたベータ型オキシ水酸化ニッケルと、黒鉛粉末（平均粒径：6 $\mu$ m、粒度分布：1～25 $\mu$ m、灰分0.3重量%以下の高純度粉末黒鉛）と、水酸化カリウム水溶液（40重量%）とを用いて、ベータ型オキシ水酸化ニッケル：黒鉛粉末：水酸化カリウム水溶液を10：1：1の割合で混合して正極合剤とし、これを電池缶内で10gの外径13.3、内径9.0mm、高さ40mmの中空円筒状に成形した。

【0128】つぎに、この正極の内側に、不織布からなるセパレータ（親水化処理したポリオレフィン系セパレータ）を挿入し、1.5gの水酸化カリウム水溶液を注液後、亜鉛粉末、ゲル化剤、水酸化カリウム水溶液の65：1：34の混合物に添加剤を微量加えて作成した負極を5g充填した。最後に、電池缶の開口部を、スプリングと集合ピンとが取り付けられた封口部材により封口して、インサイドアウト構造である単三形のニッケル亜鉛電池（アルカリ電池）を作製した。

【0129】【実施例2～9】実施例2～9として、表3に示すように、ベータ型オキシ水酸化ニッケルにマグネシウムをそれぞれ0.05質量%、0.1質量%、0.5質量%、1質量%、5質量%、10質量%、20質量%、30質量%含有させたものを正極活物質として用いた。このほかの条件は、実施例1と同様である。

【0130】【実施例10～18】実施例10～18として、表4に示すように、ベータ型オキシ水酸化ニッケルにカルシウムをそれぞれ0.01質量%、0.05質量%

量%、0.1質量%、0.5質量%、1質量%、5質量%、10質量%、20質量%、30質量%含有させたものを正極活物質として用いた。このほかの条件は、実施例1と同様である。

【0131】【実施例19～27】実施例19～27として、表5に示すように、ベータ型オキシ水酸化ニッケルにストロンチウムをそれぞれ0.01質量%、0.05質量%、0.1質量%、0.5質量%、1質量%、5質量%、10質量%、20質量%、30質量%含有させたものを正極活物質として用いた。このほかの条件は、実施例1と同様である。

【0132】【実施例28～36】実施例28～36として、表6に示すように、ベータ型オキシ水酸化ニッケルにバリウムをそれぞれ0.01質量%、0.05質量%、0.1質量%、0.5質量%、1質量%、5質量%、10質量%、20質量%、30質量%含有させたものを正極活物質として用いた。このほかの条件は、実施例1と同様である。

【0133】【従来例】実施例1～36の効果を確認するために、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、およびバリウムを含有しないベータ型オキシ水酸化ニッケルを正極活物質として用いた。このほかの条件は、実施例1と同様である。

【0134】つぎに、上述の実施例1～36および従来例において作製したニッケル亜鉛電池について、充放電試験を行うことによって充放電サイクルによる容量維持率を調べた。

【0135】充放電試験は各実施例および従来例につき10個の電池を電流100mAで電圧が1Vになるまで放電した後、電圧が1.9Vに達するまでの充電を行う過程を1サイクルとし、100サイクル後の容量維持率を比較した。

【0136】容量維持率は初回の放電容量に対する割合（%）であって次式で表される。

100サイクル目の容量維持率（%）＝〔（100サイクル目の放電容量）／（初回の放電容量）〕×100

【0137】また、理論放電容量を算出した。本実施例の電池の正極活物質においてマグネシウム等が含有した量だけニッケル量が減少したと仮定して実際に充放電可能な理論放電容量を算出した。このときマグネシウム等を含有させていない従来例の電池の理論放電容量を100とする。

【0138】実施例1～9および従来例についての、容量維持率（%）および理論放電容量の測定結果は表3に示すとおりである。また、実施例1～9および従来例についての、容量維持率（%）を図示したものが図4である。

【0139】

【表3】



29

	マグネシウム 含有率 (質量%)	容量維持率 (%)	理論放電容量
従来例	0	50	100
実施例1	0.01	52	99.99
実施例2	0.05	75	99.95
実施例3	0.1	81	99.9
実施例4	0.5	84	99.5
実施例5	1	88	99
実施例6	5	89	95
実施例7	10	91	90
実施例8	20	92	80
実施例9	30	92	70

10

【0140】表3の容量維持率をしてみる。従来例、すなわちマグネシウムを含有させていないベータ型オキシ水酸化ニッケルを用いた場合は、容量維持率が50%であるのに対して、実施例1～9、すなわちマグネシウムを0.01～30質量%の範囲内で含有させたベータ型オキシ水酸化ニッケルを用いた場合は、容量維持率が52～92%と高い値を示している。マグネシウムの含有率が0.01質量%よりも少ない場合は、ガンマ型オキシ水酸化ニッケルが生成するものと考えられる。このことから、ベータ型オキシ水酸化ニッケルに含有されるマグネシウムは0.01～30質量%の範囲内にあることが望ましい。

【0141】また、表3の容量維持率をしてみる。マグネシウム含有率が0.01質量%では容量維持率が52%であるのに対して、マグネシウム含有率が0.05質量%になると容量維持率が75%と急激に高くなる。その後は、マグネシウム含有率が0.05質量%から20質量%に増加するにしたがって、75%から92%へと単調に増加している。また、マグネシウム含有率が30質量%の場合は、マグネシウム含有率が20質量%の容量維持率92%と同じ値を示している。ここで、容量維持率が同一であれば、マグネシウム含有率が低い方がより望ましい。マグネシウムは電池の充放電反応には関与しないので、20質量%よりもマグネシウムの含有率が多い場合には添加させた分だけニッケル量が少なくなる。そのため電池としてのニッケル充填量が減り、初期容量が減少するからである。このことから、ベータ型オキシ水酸化ニッケルに含有されるマグネシウムは0.05～20質量%の範囲内にあることがさらに望ましい。

【0142】実施例10～18についての、容量維持率(%)および理論放電容量の測定結果は表4に示すとおりである。また、実施例10～18についての、容量維持率(%)を図示したものが図4である。

【0143】

【表4】

30

	カルシウム 含有率 (質量%)	容量維持率 (%)	理論放電容量
実施例10	0.01	51	99.99
実施例11	0.05	70	99.95
実施例12	0.1	75	99.9
実施例13	0.5	80	99.5
実施例14	1	83	99
実施例15	5	85	95
実施例16	10	87	90
実施例17	20	88	80
実施例18	30	88	70

【0144】上述したように、従来例、すなわちカルシウムを含有させていないベータ型オキシ水酸化ニッケルを用いた場合は、容量維持率が50%であるのに対して、実施例10～18、すなわちカルシウムを0.01～30質量%の範囲内で含有させたベータ型オキシ水酸化ニッケルを用いた場合は、容量維持率が51～88%と高い値を示している。このことから、ベータ型オキシ水酸化ニッケルに含有されるカルシウムは0.01～30質量%の範囲内にあることが望ましい。

【0145】また、カルシウム含有率が0.01質量%では容量維持率が51%であるのに対して、カルシウム含有率が0.05質量%になると容量維持率が70%と急激に高くなる。その後は、カルシウム含有率が0.05質量%から20質量%に増加するにしたがって、70%から88%へと単調に増加している。また、カルシウム含有率が30質量%の場合は、カルシウム含有率が20質量%の容量維持率88%と同じ値を示している。ここで、容量維持率が同一であれば、カルシウム含有率が低い方がより望ましい。カルシウムは電池の充放電反応には関与しないので、20質量%よりもカルシウムの含有率が多い場合には添加させた分だけニッケル量が少なくなる。そのため電池としてのニッケル充填量が減り、初期容量が減少するからである。このことから、ベータ型オキシ水酸化ニッケルに含有されるカルシウムは0.05～20質量%の範囲内にあることがさらに望ましい。

【0146】実施例19～27についての、容量維持率(%)および理論放電容量の測定結果は表5に示すとおりである。また、実施例19～27についての、容量維持率(%)を図示したものが図4である。

【0147】

【表5】

31

	ストロンチウム含有率 (質量%)	容量維持率 (%)	理論放電容量
実施例19	0.01	52	99.99
実施例20	0.05	68	99.95
実施例21	0.1	73	99.9
実施例22	0.5	77	99.5
実施例23	1	81	99
実施例24	5	85	95
実施例25	10	86	90
実施例26	20	87	80
実施例27	30	87	70

10

【0148】上述したように、従来例、すなわちストロンチウムを含有させていないベータ型オキシ水酸化ニッケルを用いた場合は、容量維持率が50%であるのに対して、実施例19～27、すなわちストロンチウムを0.01～30質量%の範囲内で含有させたベータ型オキシ水酸化ニッケルを用いた場合は、容量維持率が52～87%と高い値を示している。このことから、ベータ型オキシ水酸化ニッケルに含有されるストロンチウムは0.01～30質量%の範囲内にいることが望ましい。

【0149】また、ストロンチウム含有率が0.01質量%では容量維持率が52%であるのに対して、ストロンチウム含有率が0.05質量%になると容量維持率が68%と急激に高くなる。その後は、ストロンチウム含有率が0.05質量%から20質量%に増加するにしたがって、68%から87%へと単調に増加している。また、ストロンチウム含有率が30質量%の場合は、ストロンチウム含有率が20質量%の容量維持率87%と同じ値を示している。ここで、容量維持率が同一であれば、ストロンチウム含有率が低い方がより望ましい。ストロンチウムは電池の充放電反応には関与しないので、20質量%よりもストロンチウムの含有率が多い場合には添加させた分だけニッケル量が少なくなる。そのため電池としてのニッケル充填量が減り、初期容量が減少するからである。このことから、ベータ型オキシ水酸化ニッケルに含有されるストロンチウムは0.05～20質量%の範囲内にいることがさらに望ましい。

【0150】実施例28～36についての、容量維持率(%)および理論放電容量の測定結果は表6に示すとおりである。また、実施例28～36についての、容量維持率(%)を図示したものが図4である。

【0151】

【表6】

32

	バリウム含有率 (質量%)	容量維持率 (%)	理論放電容量
実施例28	0.01	51	99.99
実施例29	0.05	69	99.95
実施例30	0.1	74	99.9
実施例31	0.5	79	99.5
実施例32	1	83	99
実施例33	5	86	95
実施例34	10	87	90
実施例35	20	88	80
実施例36	30	88	70

【0152】上述したように、従来例、すなわちバリウムを含有させていないベータ型オキシ水酸化ニッケルを用いた場合は、容量維持率が50%であるのに対して、実施例28～36、すなわちバリウムを0.01～30質量%の範囲内で含有させたベータ型オキシ水酸化ニッケルを用いた場合は、容量維持率が51～88%と高い値を示している。このことから、ベータ型オキシ水酸化ニッケルに含有されるバリウムは0.01～30質量%の範囲内にいることが望ましい。

【0153】また、バリウム含有率が0.01質量%では容量維持率が51%であるのに対して、バリウム含有率が0.05質量%になると容量維持率が69%と急激に高くなる。その後は、バリウム含有率が0.05質量%から20質量%に増加するにしたがって、69%から88%へと単調に増加している。また、バリウム含有率が30質量%の場合は、バリウム含有率が20質量%の容量維持率88%と同じ値を示している。ここで、容量維持率が同一であれば、バリウム含有率が低い方がより望ましい。バリウムは電池の充放電反応には関与しないので、20質量%よりもバリウムの含有率が多い場合には添加させた分だけニッケル量が少なくなる。そのため電池としてのニッケル充填量が減り、初期容量が減少するからである。このことから、ベータ型オキシ水酸化ニッケルに含有されるバリウムは0.05～20質量%の範囲内にいることがさらに望ましい。

【0154】以上のことから、本実施例によれば、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、またはバリウムの含有率が0.01～30質量%の範囲で、充放電サイクルにおける容量劣化を大幅に向上することができる。また、ベータ型オキシ水酸化ニッケルに含有されるマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、またはバリウムの含有率は0.05～20質量%の範囲内にいることがさらに望ましい。

【0155】

【発明の効果】本発明は、以下に記載されるような効果を奏する。電池用正極がベータ型オキシ水酸化ニッケルおよびアルカリ土類金属化合物を含むか、または電池用

50

正極がベータ型オキシ水酸化ニッケルおよび希土類元素化合物を含むので、または、正極活物質であるベータ型オキシ水酸化ニッケルと黒鉛粉末とを少なくとも含む混合粉末を中空円筒状にペレット成形した正極を外周部に配置させ、負極活物質である亜鉛と電解液とを含む負極を中心部に配し、正極と負極の間にセパレータを配する、ニッケル亜鉛電池において、正極がアルカリ土類金属化合物または希土類元素化合物を含むので、電池の保存特性を向上させることができる。

【0156】マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムのうちの1種類以上の元素を含有するベータ型オキシ水酸化ニッケルとすることにより、または、以下の工程を含むベータ型オキシ水酸化ニッケルの製造方法とすることにより、すなわちマグネシウム塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩のうちの1種類以上の金属塩を含むニッケル塩水溶液にアルカリ水溶液を加えて、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムのうちの1種類以上の元素を含有する水酸化ニッケルを合成する第1の工程、上記水酸化ニッケルを、次亜塩素酸塩を含むアルカリ液相中で酸化させ、ベータ型オキシ水酸化ニッケルを合成する第2の工程、または、ベータ型オキシ水酸化ニッケルからなる正極活物質において、ベータ型オキシ水酸化ニッケルが、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムのうち\*

\*の1種類以上の元素を含有することにより、または、正極活物質であるベータ型オキシ水酸化ニッケルと黒鉛粉末とを少なくとも含む混合粉末を中空円筒状にペレット成形した正極を外周部に、負極活物質である亜鉛と電解液とを少なくとも含む負極を中心部に配し、正極と負極の間にセパレータを配したニッケル亜鉛電池において、ベータ型オキシ水酸化ニッケルがマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムのうちの1種類以上の元素を含有することにより、充放電サイクルによる容量劣化を抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本実施の形態にかかる電池の一構成例を示す縦断面図である。

【図2】本実施の形態にかかる電池の他の構成例を示す縦断面図である。

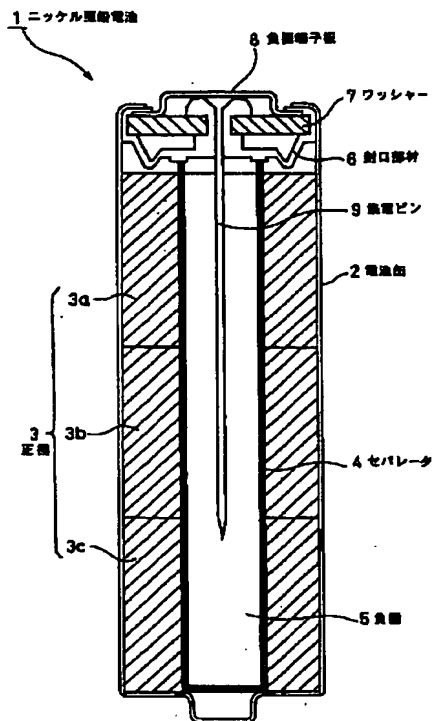
【図3】本実施の形態にかかる電池の正極活物質に用いる略球状のベータ型オキシ水酸化ニッケル(A)と、従来の電池の正極活物質に用いる非球状のベータ型オキシ水酸化ニッケル(B)を示す図である。

【図4】含有率と容量維持率の関係を示す図である。

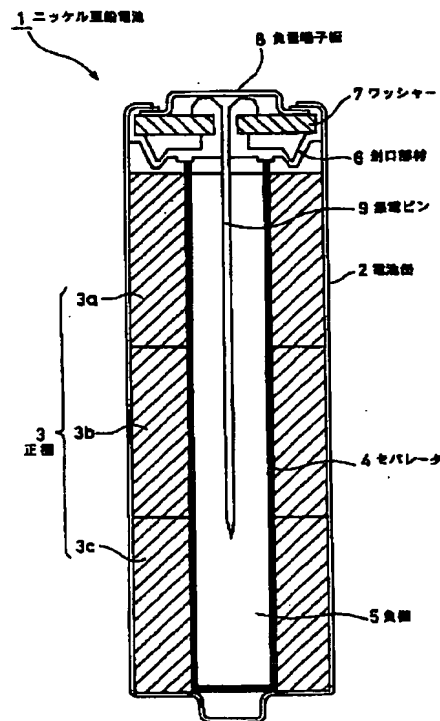
【符号の説明】

1…ニッケル亜鉛電池、2…電池缶、3…正極、4…セパレータ、5…負極、6…封口部材、7…ワッシャー、8…負極端子板、9…集電ピン

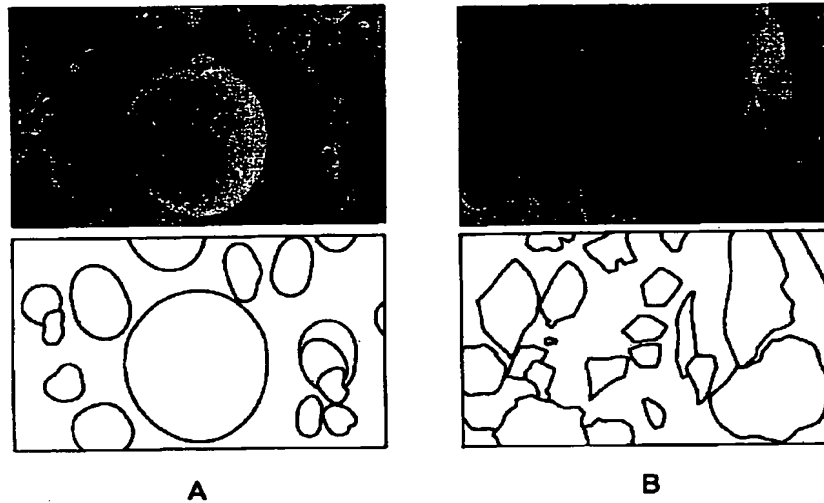
【図1】



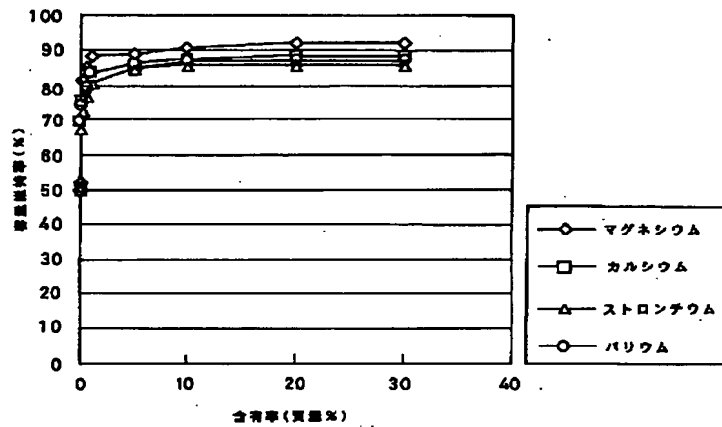
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 本田 一良  
 福島県安達郡本宮町字樋ノ口2番地 ソニ  
 ー福島株式会社内  
 (72)発明者 大矢 邦泰  
 福島県安達郡本宮町字樋ノ口2番地 ソニ  
 ー福島株式会社内

Fターム(参考) 4G048 AA03 AA05 AC06 AD03 AD04  
 5H024 AA02 AA14 CC02 DD14 DD17  
 EE06 FF09 HH01 HH08 HH13  
 5H050 AA09 BA04 CA03 CB13 DA02  
 DA09 DA10 EA09 EA12 FA17  
 HA01 HA08